

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118827.2

[43]公开日 1996年5月29日

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C07C 69/52

[22]申请日 94.11.24

[71]申请人 株式会社乐喜

地址 韩国汉城

[72]发明人 禹富坤 朴光镐 朱华明 李翰宣

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 全青

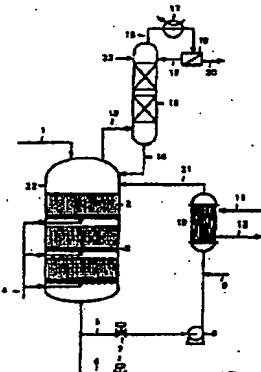
C07C 69/54 C07C 67/08

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 制备不饱和羧酸酯的改进方法和制备这些酯的新设备

## [57]摘要

本发明涉及一种以阳离子交换树脂为催化剂、通过具有1至8个碳原子的(脂族)醇与不饱和羧酸的酯化连续制备不饱和羧酸酯的方法，以及一套实施这种方法的新设备。



(BJ)第 1456 号

## 权利要求书

---

1. 一种以阳离子交换树脂为催化剂、通过具有 1 至 8 个碳原子的(脂族) 醇与不饱和羧酸的酯化连续制备不饱和羧酸酯的方法, 其特征在于该方法通过如下步骤而实施所述反应物从反应器顶部到底部连续循环而与所述催化剂保持接触, 反应器由分成 1 至 10 级的固定床构成, 其中每级均有一催化剂床、一过滤器和一空气导入管, 且反应器外壁为绝热层; 通过反应器外部的热交换器提供汽化热以脱除反应过程中生成的水; 通过循环泵保持反应物在反应器与热交换器之间循环; 把热交换器中汽化的水和醇的共沸组合物与在蒸馏塔中循环的醇或与位于蒸馏塔顶的醇导入管供入的原料醇接触以使高沸点组分循环回反应器, 同时将低沸点组分传递至塔顶使之冷凝; 在滗析器中将冷凝液分离成有机层和水层; 然后把有机层循环回反应器并把反应过程中生成的水除去。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于不饱和羧酸为丙烯酸或甲基丙烯酸。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于不饱和羧酸与醇的摩尔比约为 1:0.8 至 1:1.3。
4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于反应温度约为 70 至

100℃。

5. 根据权利要求1的方法,其特征在于反应压力约为50至400毫。

6. 根据权利要求1的方法,其特征在于阻聚剂是酚类阻聚剂,其用量约为100至500ppm。

7. 根据权利要求1的方法,其特征在于在蒸馏塔中循环的醇的量至少是供给酯化反应的醇量的10wt%。

8. 一套为实施以阳离子交换树脂为催化剂、通过具有1至8个碳原子的(脂族)醇与不饱和羧酸的酯化连续制备不饱和羧酸酯的方法而设计的设备,其中该方法通过如下步骤而实施:反应物从反应器(22)顶部到底部不断地循环而与催化剂接触,反应器由分成1至10级的固定床构成,其中每级均有一催化剂床(2)、一过滤器(3)和一空气导入管(4),且反应器外壁为绝热层;通过反应器外部的热交换器(10)提供汽化热以脱除反应过程中生成的水;通过循环泵(8)保持反应物在反应器和热交换器之间循环;把热交换器中汽化的水和醇的共沸组合物与在蒸馏塔(15)中循环的醇或与由位于蒸馏塔(15)顶部的醇导入管(23)供入的原料醇接触使高沸点组分循环回反应器,同时将低沸点组分传送至塔顶使之冷凝;在滗析器(18)中将冷凝液分离成有机层和水层;然后把有机层循环回反应器并把反应过程中生成的水除去。

# 说 明 书

---

## 制备不饱和羧酸酯的改进方法 和制备这些酯的新设备

本发明涉及一种制备不饱和羧酸酯的改进方法和制备这些酯的新设备。更具体地说，本发明涉及一种由阳离子交换树脂催化剂将具有1至8个碳原子的(脂族)醇同不饱和羧酸酯化以制备相应不饱和羧酸酯的方法，该方法可得到高产率的目的酯产物，最大限度地抑制聚合物副产物的生成，不论催化剂活性如何均可保持反应物转化率恒定并延长催化剂寿命。

在现有技术中，曾用多种方法使上述醇与不饱和羧酸酯化来制备相应的不饱和羧酸酯。然而，这些方法有如下缺点，即：由于反应速率低及平衡常数较低导致转化成酯的速率很低，而且因酯化反应过程中会发生醇的醚化和/或(甲基)丙烯酸的聚合等副反应使得酯产物的收率很低。

工业规模制备不饱和羧酸酯的现行商业化方法是使用搪瓷间歇式反应器，利用酸催化剂如硫酸或对甲苯磺酸来提高反应速率，并且连续不断地把在反应过程中生成的水除去以促进酯化反应。可是，

由于反应器昂贵且反应中所用的催化剂需用碱,如  $\text{NaOH}$  中和,从经济角度和废水量而言这种方法有一定缺点。

近来,为了提供一种更经济的连续法曾进行了一些尝试,即用强阳离子交换树脂作为制备上述不饱和羧酸酯的催化剂,这种树脂是将磺酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )接到苯乙烯与  $\text{DVB}$ (二乙烯基苯)的共聚物上而得到的。

具体地说,日本公开专利公报 No. (昭)49-54,326 公开了一种流化床反应器,在反应器底部吹入大量惰性气体使催化剂悬浮于反应物中。不过,这种反应器有许多缺点,当降低反应器内压力以脱除反应过程中所生成的水时真空条件不易维持,而且大量使用气体经济上毫无优点。

另外,日本公开专利公报 No. (昭)63-17,844 公开了一种使用  $\text{CSTR}$ (连续搅拌釜式反应器)进行上述酯化反应的方法。然而,尽管这种  $\text{CSTR}$  型反应器就釜内反应物的传质和催化剂的悬浮而言很有效,但仍有某些缺点,因为阳离子交换树脂催化剂机械强度低,易被搅碎从而导致催化活性降低。

还有,日本专利公报 No. (昭)62-39,150 公开了一种固定床式反应器,这种反应器带有外夹套,反应收率可通过将反应过程中生成的水汽化脱除而得到提高。然而,使用这种反应器也有其缺点,位于反应器壁附近的催化剂受热会失活,反应器壁的高温显著地加剧了(甲基)丙烯酸及其酯的聚合反应而生成聚合物,而且难以脱除反

应过程中所生成的水。

本申请的发明者为了改进现有方法和反应器中存在的不足进行了广泛的研究，结果发现了一种以阳离子交换树为催化剂通过含有1至8个碳原子的(脂族)醇与不饱和羧酸的酯化制备不饱和羧酸酯的方法，在该方法中，反应期间生成的水可连续脱除以促进酯化反应，反应物与阳离子交换树脂催化剂接触的机会与次数得到增加，并且催化剂所处的区域不被直接加热。利用这种方法可得到高产率的目的产物，最大限度地抑制聚合物的生成，转化率不因催化剂活性的差异而改变，并且最大限度地延长了催化剂寿命。由此完成了本发明。

因此，本发明的一个目的是提供一种从具有1至8个碳原子的(脂族)醇和不饱和羧酸制备不饱和羧酸酯的改进方法。

本发明的另一个目的是提供一种以阳离子交换树脂为催化剂、通过具有1至8个碳原子的(脂族)醇与不饱和羧酸的酯化连续制备不饱和羧酸酯的方法，其特征在于该方法通过如下步骤而实施：反应物从反应器顶部到底部不断地循环而与催化剂保持接触，反应器由分成1至10级的固定床构成，其中每级均有一催化剂床、一过滤器和一空气导入管，且反应器外壁为绝热层；通过反应器外部的热交换器提供汽化热以脱除反应过程中生成的水；通过循环泵保持反应物在反应器和热交换器之间循环；使热交换器中汽化的水和醇的共沸组合物与在蒸馏塔中循环的醇或与由位于蒸馏塔顶的醇导入管供入

的原料醇接触,从而使高沸点组分循环回反应器,同时将低沸点组分传递至塔顶使之冷凝;在滗析器中将冷凝液分离成有机层和水层;然后把有机层循环回反应器并把反应过程中生成的水除去。

另外,本发明的另一个目的是提供一套新设备,该设备是为了实施以上所指的本发明的方法而设计的。

以上概述了本发明的一些较恰当的目的。这些目的应理解为仅仅是说明本发明的较恰当的特征和应用。以不同方式应用本发明或在所公开的范围内改进本发明可得到许多其它有利结果。因此,除了权利要求书中所定义的本发明的范围外,可通过参考公开的本发明和附图了解本发明的其它目的,并彻底地理解本发明。

为了全面了解本发明的特点和目的,需参照与附图相结合的如下详细描述:

图1是作为实施本发明的方法的主要设备的反应器的示意图,其中数字所表示的是:1,4,5,6,9,11,12,13,14,16,19,20,21为管线,2为催化剂床,3为过滤器,7为泵,8为循环泵,10为热交换器,15为填料塔,17为冷凝器,18为滗析器,22为反应器,23为醇导入管。

一方面,本发明涉及一种从具有1至8个碳原子的(脂族)醇和不饱和羧酸制备不饱和羧酸酯的改进方法。

具体而言,本发明提供了一种以阳离子交换树脂为催化剂、通过具有1至8个碳原子的(脂族)醇与不饱和羧酸的酯化连续制备不

饱和羧酸酯的方法，其特征在于该方法通过如下步骤而实施：反应物从反应器顶部到底部不断地循环而与催化剂保持接触，反应器由分成1至10级的固定床构成，其中每级均有一催化剂床、一过滤器和一空气导入管，且反应器外壁为绝热层；通过反应器外部的热交换器提供汽化热以脱除反应过程中生成的水；通过循环泵保持反应物在反应器和热交换器之间循环；把热交换器中汽化的水和醇的共沸物组合物与在蒸馏塔中循环的醇或与位于蒸馏塔顶的醇导入管供入的原料醇接触使高沸点组分循环回反应器，同时将低沸点组分传送至塔顶使之冷凝；并滗析器中将冷凝液分离成有机层和水层；然后把有机层循环回反应器并把反应过程中生成的水除去。

另一方面，本发明涉及一套新设备，该设备适用于实施本发明的上述方法。

利用上述方法和为本发明而专门设计的反应器系统可实施本发明。参照附图将更具体地说明本发明。

将包含(脂族)醇和不饱和羧酸的原料通过管(1)导入反应器，并与高沸点反应物混合，高沸点反应物通过填料塔(15)和热交换器(10)从反应器上部导入。混合物自上而下通过催化剂床时发生反应。

反应器由分成1至10级的固定床组成，每级均有一催化剂床(2)和一过滤器(3)，反应器外壁是隔热的从而能维持反应温度。用于除去反应过程中生成的水的汽化热由反应器外的热交换器(10)提供。

通过管(11)供入的蒸汽或热溶剂向热交换器提供热量。整个反应系统保持负压，反应温度保持在反应物的起泡点。

当利用酚类阻聚剂抑制聚合物的形成时，还可通过管(4)和(9)导入少量空气来阻聚。反应器以高流量在反应器和热交换器之间循环以实现连续反应，同时反应过程中生成的水由热交换器(10)连续地脱除。依照本工艺可以很高的转化率获得预期的不饱和羧酸酯。在本工艺中，根据从循环泵(8)排出的反应物流量大小可把转化率控制在一定范围内。具体地说，当反应物循环量大时，与催化剂床接触的反应物的反应以及在热交换器中脱除反应过程中所生成水的速率增大，从而也增大转化率。这一特点保障了产物提纯工序的稳定运行，因为不论催化剂活性如何，反应物流经反应器后产物组成都保持在特定范围内。

将反应物通过管(5)导入循环泵(8)，从而由管(6)得到预期产物。

通过过滤器(3)连续地把催化剂从反应物中分离。在热交换器(10)中汽化的水和醇的恒沸组合物连同一定量的汽化羧酸经管(13)导入蒸馏塔(15)，然后与在塔中循环的醇接触。将所形成的高沸点组分如酸循环进入反应器，而将低沸点组分传送到塔顶并在冷凝器(17)中冷凝。在滗析器(18)中将冷凝液分离成有机层和水层。随后经管(19)使有机层循环进入蒸馏塔，而反应过程中产生的水则经管(20)除去。

当原料醇经位于蒸馏塔(15)顶部的醇导入管(23)导入时,原料醇吸收塔(15)中的(甲基)丙烯酸,因此塔顶的残留物中基本不含(甲基)丙烯酸。因此,冷凝、分离出来的水层中基本不含(甲基)丙烯酸,因而不需特殊处理即可排放。另外,由于(甲基)丙烯酸为醇组分所吸收、随后返回塔(15)中,因此不会有(甲基)丙烯酸的任何损失。

再循环的醇和酸经管(14)回到反应器后重新参与反应。原料循环量和产物的出料量可由控制阀(7)控制。循环量与出料量的比率优选控制在至少 10 : 1。

在反应物通过热交换器(10)后,将低沸点的水和醇或酯的共沸组合物汽化,而剩余的高沸点组分经管(21)循环回反应器。

可用于本方法的催化剂是离子交换容量为 1.2—2.05 毫克当量/毫升(meq/ml)的强阳离子交换树脂,例如, *Diaion PK-228 (Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.)*, *XH-2071 (Rohm & Hass)*, *Dowex monosphere 650 CH (Dow Chemical Co.)* 等。

尽管已经知道不饱和羧酸与醇的摩尔比通常处于 1 : 0.5 至 1 : 2 的范围内,但优选的摩尔比是接近 1 : 1,因为醇过量可增大转化率,但在提纯工序中分离醇需消耗更多的能量,而酸过量会带来与酸的分离和设备腐蚀有关的一些问题。本发明中,不饱和羧酸与醇的摩尔比最优选为 1 : 0.8—1 : 1.3。

本发明中,可以使用的不饱和羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸等。

反应温度优选为大约 70 至 100℃，因为温度太低反应速率太低，而温度太高会加剧副产物的生成和催化剂热分解。把反应压力降至 50 至 400 毫巴是可取的，这样即使在反应温度以下也便于通过热交换器把反应期间生成的水脱除。为了避免反应期间聚合物的形成，可优选用量为大约 100 至 500 ppm 的酚类阻聚剂与空气并用。

使汽化的水和醇共沸组合物与来自位于塔顶的醇导入管的原料醇接触，然后将与反应过程中生成的水一起排出的(甲基)丙烯酸从生成的水中分离出来并回收。为回收原料，尤其是用原料醇回收(甲基)丙烯酸，用于与恒沸组合物接触的原料醇的量优选为供给酯化反应的醇量的 10wt% 或更多，具体为 30 至 80wt%。若醇用量低于上述限定量，(甲基)丙烯酸将难以回收。

以下实施例将更具体地阐明本发明。然而，应该理解的是，本发明并不局限于这些实施例，而实施例中使用的单位 m(米)、KL(千升)、Atm(大气压)等也可转换成商用领域更通用的任何其它单位。

#### 实施例 1

本实施例中使用一个 3.5 升玻璃反应器。另外，将一个玻璃套管和一个管式热交换器与反应器相连，反应器中装有一个可拆卸的玻璃过滤器，将一个小型磁力泵用作循环泵，反应物循环量由一个流量控制器调节。

首先，将丁醇与丙烯酸以约 1:1 的摩尔比混合，得到固定组成的反应物。往反应物中加入占丙烯酸重量 0.05% 的氢醌作为阻聚

剂,然后将混好的反应物贮存于一个储罐中。将 2.8 升(以干燥催化剂为准)已在烘箱中于约 70℃的环境温度下干燥的催化剂如 *Diaion PK-228*、*XH-2071* 或 *Dowex monosphere 650CH* 装入反应器中。

把一定量反应物加入反应器,然后在不出料情况下循环 2.5 小时,当环境温度升至大约 75℃时以大约 1 升/小时的流量将反应物连同少量空气连续导入反应器中。

反应开始阶段压力保持在约 150 毫。反应过程中所生成的水由热交换器连续汽化并通过蒸馏塔脱除。

将反应物循环流量调节至约 25 升/小时。

上述过程连续运行 24 小时后,得到的反应产物具有如下组成:大约 0.26% 的水、大约 23.995% 的丁醇、大约 63.942% 的丙烯酸丁酯、大约 10.55% 的丙烯酸、大约 1.18% 的丁醚、大约 0.068% 的二聚酸和大约 0.005% 的二聚酯。因而,这一反应中以丙烯酸计算的转化率约为 77.43%,以丙烯酸计算的选择性为大约 99.3mol%。

## 实施例 2

本实施例使用与实施例 1 相同的反应器。

将 920ml 在烘箱中于 70℃下干燥 24 小时或更长时间的 *Amberlyst 39C* 催化剂装入反应器中。在含有 30.70% 丙烯酸、56.67% 2-乙基己醇、12.15% 丙烯酸-2-乙基己酯和 0.48% 水的原料中加入与实施例 1 相同量的氢醌,将此混合物立即加入大小适

当的反应器中,同时循环并升温至80℃。然后在77mmHg的固定压力下反应1小时40分钟,同时经蒸馏塔排水,此后连续向反应系统导入原料及少量空气。原料的总流入量为687.84克/小时。将待加入反应系统的原料中2-乙基己醇的30%从蒸馏塔顶部导入以分离水份。反应器中的液面高度稳定地保持在使反应物的停留时间为100分钟、而反应物循环流量固定在10升/小时。

上述过程连续运行24小时后,所得反应产物具有如下组成:13.49%的丙烯酸、25.62%的2-乙基己醇、60.16%的丙烯酸-2-乙基己酯、0.52%的水、0.05%的二聚酸、0.15%的二聚酸的2-乙基己酯和0.01%的丙酸-2-乙基己酯。因此,这一反应中以丙烯酸计算的转化率为57.59%左右,以丙烯酸计算的选择性约为99.57mol%。

此外,经蒸馏塔上部流出的丙烯酸量太小而不能检测。

### 实施例3

本实施例使用的反应器与实施例1相同。

将920ml在烘箱中于70℃下干燥24小时或更长时间的Amberlyst 39C催化剂装入反应器中。在含有34.52%丙烯酸和65.48%2-乙基己醇的原料中加入与实施例1相同量的氢醌并将此混合物立即加入大小适当的反应器中,同时循环并升温至80℃。然后在77mmHg的固定压力下反应1小时40分钟,同时经蒸馏塔排水,之后连续向反应系统导入原料和少量空气。原料的总流入量为698.46

克/小时。将待加入反应系统的原料中的2-乙基己醇的20%从蒸馏塔顶部导入以分离水份。反应器中的液面高度稳定在使反应物的停留时间为100分钟,而反应物循环流量固定在10升/小时。

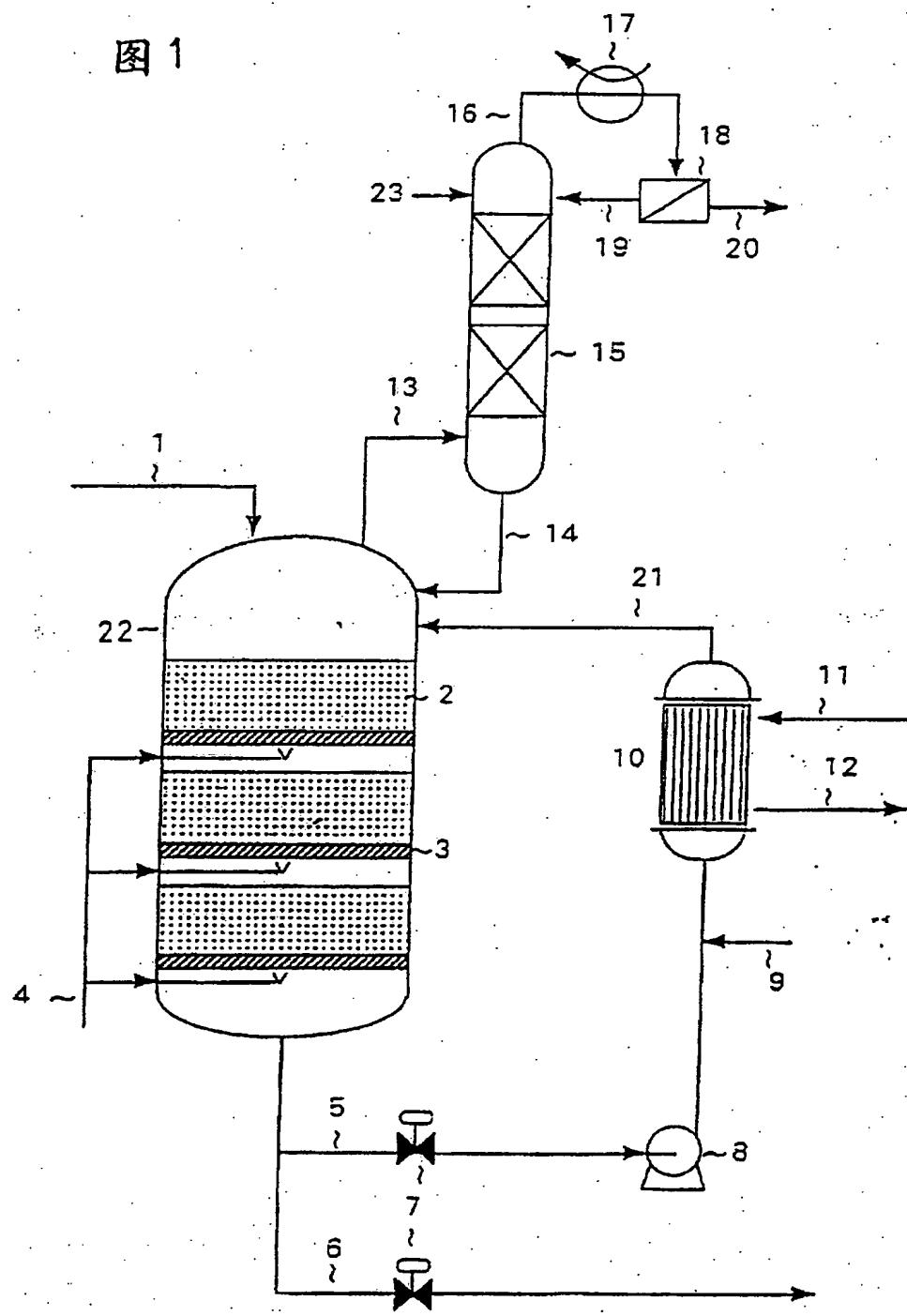
上述过程连续运行24小时后,所得反应产物具有如下组成:12.63%丙烯酸、25.96%2-乙基己醇、60.65%丙烯酸-2-乙基己酯、0.50%水、0.08%二聚酸、0.16%二聚酸的2-乙基己酯和0.02%丙酸-2-乙基己酯。因此,这一反应中以丙烯酸计算的转化率为65%左右,以丙烯酸计算的选择性约为99.52mol%。

此外,与实施例2相同,经蒸馏塔上部流出的丙烯酸量太小而不能检测。

尽管本发明在其优选形式中得到了某种程度的具体描述,但本领域的熟练者能理解这些优选形式仅通过实施例而得以公开,在不背离本发明的精神和范围的前提下可对各部分的构成及排列组合作许多细节上的变动。

说 明 书 附 图

图 1



## ABSTRACT

The present invention relates to a continuous preparation method for unsaturated carboxylic ester by using cation exchange resin as catalyst and esterification of aliphatic alcohol with 1-8 carbon atoms and unsaturated carboxylic acid, and a set of new equipment for implementing this method.